

Einige
Beobachtungen und Bemerkungen

zur

Beurtheilung optisch anomaler Krystalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei hoher philosophischer Fakultät zu Marburg

eingereicht von

Reinhard Brauns

aus Eiterfeld.

Mit einer Tafel.

Marburg 1885.

Die vorliegende Arbeit habe ich während des Sommers 1884 angefertigt, nachdem ich die in derselben angeführten Beobachtungen im Laufe des vorhergehenden Jahres angestellt hatte. Es sollte mir nicht vergönnt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. KLOCKE, für das Viele, was ich ihm verdanke, an dieser Stelle den gebührenden Dank auszusprechen; ein frühzeitiger Tod hat ihn hinweggenommen.

Die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre auf dem Gebiete der Krystalloptik haben eine ungeahnte Verbreitung der als optisch anomal bezeichneten Erscheinungen dargethan.

In den optisch anomalen Krystallen ist die Beschaffenheit des lichtbrechenden Mediums eine der geometrischen Symmetrie der Krystalle nicht entsprechende, das Medium zeigt anomale Dichtigkeitsverhältnisse.

Die Ursache dieser kann verschieden sein. An normalen Krystallen können sie durch solche mechanische Kräfte hervorgerufen werden, welche bewirken, dass die Lage der Moleküle und die gegenseitige Entfernung derselben eine ihren Eigenschaften nicht entsprechende, eine gezwungene ist. Derartige Kräfte sind einseitiger Druck und einseitige Erwärmung. In dem letzteren Falle haben die unter dem Einfluss der Erwärmung stehenden Moleküle das Bestreben, sich weiter von einander zu entfernen, beziehungsweise grössere Schwingungen auszuführen, werden aber hieran durch die von der Wärme nicht getroffenen und daher in ihrer Lage verbleibenden Moleküle gehindert und auf einen kleineren Raum zusammengepresst, als ihren, durch die Wärme veränderten Eigenschaften entspricht. Der mechanische Druck wird hier durch die von der Wärme nicht beeinflussten Moleküle er-

setzt, die Wirkung bei beiden ist die gleiche. Die durch diese mechanischen Kräfte bewirkten Veränderungen der physikalischen Eigenschaften sind indessen, mit wenigen Ausnahmen, keine bleibenden; nach Aufhebung derselben tritt in den Krystallen wieder der ursprüngliche Zustand ein. Es ist daher nicht anzunehmen, dass alle die in der Natur so ungeheuer zahlreich sich findenden anomalen Krystalle unter dem Einfluss dieser Kräfte sich gebildet haben; es muss vielmehr noch andere Ursachen geben, durch welche solche Erscheinungen bewirkt werden können.

Eine derartige Ursache ist ganz unzweifelhaft das Vorhandensein einer isomorphen Beimischung.

In einer kleineren Abhandlung¹ von vorigem Jahre habe ich bereits mitgetheilt, dass das Auftreten von optischen Anomalien bei den Alaunen und den Nitraten des Bleis und Baryums von dem Vorhandensein einer isomorphen Beimischung abhängig ist. Seit jener Zeit habe ich diese Verhältnisse genauer studirt und bei allen weiteren Untersuchungen die früher gemachten Beobachtungen bestätigt gefunden; auch die damals ausgesprochene Vermuthung, dass für den Granat wenigstens ein ähnlicher Aufbau aus chemisch, und demgemäss optisch differenten Schichten, wie für den Alaun anzunehmen sei, hat sich als durchaus berechtigt erwiesen.

Denn alle für den Granat als charakteristisch geltenden Erscheinungen — der Zusammenhang der optischen Struktur mit der polyëdrischen Streifung, der schalenförmige Aufbau, die Verschiedenheit der Hülle von dem Kerne in der Form, das Schwanken in dem Charakter der Doppelbrechung von einer Schicht in die andere, der Wechsel von isotropen mit doppeltbrechenden Stellen — Alles dies habe ich auch am Alaun aufgefunden. Am Alaun werden diese optischen Verschiedenheiten, wie wir sehen werden, nur durch die chemisch verschiedene Zusammensetzung der Krystalle verursacht.

Da der Granat eine ähnliche Reihe isomorpher Substanzen bildet, wie der Alaun, und das optische Verhalten innerhalb derselben Form bei beiden ein gleiches ist, so hat die Annahme die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, dass auch am

¹ Dies. Jahrb. 1883. Bd. II. p. 102—111.

Granat die Verschiedenheit in dem optischen Verhalten durch die verschiedene chemische Zusammensetzung desselben verursacht wird.

Im weiteren habe ich meine Untersuchungen auf optisch einaxige Krystalle ausgedehnt, und gefunden, dass, während die Krystalle der reinen Substanzen optisch normal waren, die Mischkrystalle immer anomal, zweiaxig waren. Die hexagonal krystallisirenden unterschwefelsauren Salze dienten zu diesen Versuchen.

Das letzte der untersuchten Salze war das gelbe Blutlaugensalz; klare, homogene Krystalle desselben waren immer zweiaxig und zeigten gekreuzte Dispersion.

I. Chlornatrium.

Während sich meine oben erwähnte Abhandlung im Druck befand, erschien in diesem Jahrbuche eine briefliche Mittheilung¹ von Herrn BEN-SAUDE über doppeltbrechende Steinsalzkry-
 stalle. Es wird hier mitgetheilt, dass Kryställchen von Steinsalz, durch Verdunstung der Lösung entstanden, sich in „prächtiger Weise“ doppeltbrechend gezeigt hätten, während das ursprüngliche Stück, durch dessen partielle Auflösung diese Kryställchen entstanden waren, keine Spur einer Doppelbrechung zeigte. Im weiteren wird angegeben, dass der Charakter der Doppelbrechung wie beim Alaun, also negativ war. Die optischen Erscheinungen werden durch Annahme einer auf gestörter Molekularstruktur beruhenden anomalen Doppelbrechung erklärt. Am Schluss seiner Mittheilung spricht Herr BEN-SAUDE die Hoffnung aus, über die Ursache dieser Erscheinung bald näheres mittheilen zu können.

Diese Versuche habe ich sogleich nach Erscheinen der erwähnten Mittheilung mit reinem Steinsalz wiederholt und die Beobachtungen BEN-SAUDE's nicht bestätigt gefunden. Einige der erhaltenen Krystalle wirkten wohl in der beschriebenen Weise auf das polarisirte Licht, aber man konnte sich leicht überzeugen, dass diese Wirkung nicht durch doppelte Brechung verursacht wurde, sondern lediglich durch Reflexion des Lichtes an den Wänden der Hohlräume zu Stande kam.

¹ Dies. Jahrb. 1883. I. p. 165.

Denn nur an den durch zahlreiche Hohlräume trübten Stellen war eine Einwirkung zu erkennen, niemals an den durchsichtigen Theilen der Krystalle. Die Hohlräume waren den Würfelkanten parallel eingelagert, sie fehlten in der Richtung der Diagonalen, und in dieser Richtung waren die Krystalle isotrop. Besser noch wie an diesen kleinen Steinsalzkrystallen habe ich an Alaunen wiederholt auf das deutlichste beobachtet, dass durch Reflexion des Lichtes an den Wänden von Hohlräumen das durch die gekrenzten Nicols dunkle Gesichtsfeld aufgehellt werden kann, und dass nach Einschaltung des Gypsblättchens vom Roth I. Ordnung die Hohlräume je nach ihrer Richtung sich bald in einer blauen, bald in einer gelben Farbe von dem Roth des Krystalls abheben.

Nach diesen einander widersprechenden Beobachtungen war ich nun gespannt auf die von Herrn BEN-SAUDE versprochene Mittheilung über die Ursache dieser Erscheinung; denn nach dem Wortlaut und Inhalt seiner oben erwähnten Angaben musste man annehmen, dass bei den von ihm untersuchten Krystallen die Ursache der Erscheinungen eine andere sei, als die von mir eben erwähnte.

Diese Mittheilung ist unterdessen erschienen¹. Herr BEN-SAUDE wird durch seine Versuche zu der Annahme geführt, dass die Doppelbrechung eine Folge des schnellen Krystallisirens sei, da sich bei höherer Temperatur mehr doppeltbrechende Krystalle gebildet hätten, wie bei niederer; auch nach Zusatz von Gelatine zur Lösung bildeten sich doppeltbrechende Krystalle. Er glaubt demnach das Verhalten dieser Salze als den Ausdruck einer unvollkommenen Krystallisation betrachten zu müssen. Diese Ansicht aber widerlegt er selbst unmittelbar darauf. Denn hier giebt er an, dass die doppeltbrechenden Krystalle trüber waren, wie die isotropen, und dass die doppeltbrechenden Stellen, wie sich bei der Untersuchung mit dem Mikroskope herausgestellt habe, mit Flüssigkeitseinschlüssen angefüllt waren; die Theile zwischen den Einschlüssen zeigten keine Doppelbrechung.

Hierauf fährt er, im Gegensatz zu dem einige Zeilen vorher gesagten fort: „On doit donc attribuer le phénomène

¹ Bull. de la Soc. Min. de France T. VI. 1883. p. 260—264.

de polarisation chromatique à la décomposition de la lumière polarisée se brisant et se réfléchissant sur les inclusions.“

Es ist hiernach offenbar, dass die von Herrn BEN-SAUDE als doppeltbrechend beschriebenen Steinsalzkrystalle in der That einfach brechend waren, und das reine Steinsalz überhaupt ist bis jetzt nur in einfach brechenden Krystallen bekannt.

Anders dagegen verhielten sich Krystalle, die aus einer Lösung von Chlornatrium und Bromkalium sich gebildet hatten, und zwar war ihr Verhalten verschieden, je nachdem sie schneller oder langsamer, bei höherer oder niederer Temperatur entstanden waren. Bei dem ersten Versuche liess ich Tropfen der Lösung auf einem Objektträger bei mässiger Wärme (in der Sonne) verdunsten. Es bildeten sich so klare Krystalle von der Form $\infty O \infty$; die Mitte derselben war isotrop oder nur schwach doppeltbrechend, der Rand deutlich doppeltbrechend. Auslöschung trat ein, wenn die Würfelkanten den Schwingungsrichtungen der Nicols parallel giengen. Nach Einschaltung des Gypsblättchens zeigten die Krystalle in der Diagonalstellung deutlich Feldertheilung; in jedem Sektor gieng die kleinste Elasticitätsaxe der Randkante parallel.

Liess man dagegen die Krystalle sich schneller bilden, also durch Verdunsten der Lösung bei höherer Temperatur (etwa auf dem warmen Ofen), und beobachtete diese, solange der Objektträger noch warm war, so beobachtete man zahlreiche kleine, isotrope oder schwach doppeltbrechende Krystalle; während des Erkaltes wurden sie, wenn die Flüssigkeit nicht vollständig verdunstet war, sämmtlich doppeltbrechend und waren auf den ersten flüchtigen Blick von andern doppeltbrechenden Krystallen dieser Form nicht zu unterscheiden. War die Flüssigkeit vollständig verdunstet, so dauerte es einige Zeit, bis die Krystalle doppeltbrechend wurden.

Durch Erwärmen wurden sie wieder isotrop, wenn das Thermometer des heizbaren Objektisches 40° anzeigte. Man konnte diesen Versuch mehrere Mal mit demselben Präparat wiederholen, ehe es durch Trübung unbrauchbar wurde. Als ich diese eigenthümliche Erscheinung bei wiederholten Versuchen immer wieder auftreten sah, glaubte ich anfänglich,

an diesen Mischkrystallen ein dem Boracit, Leucit und andern Mineralien ähnliches Verhalten aufgefunden zu haben.

Die eingehendere Untersuchung jedoch lehrte, dass dem nicht so war, sondern dass eine Wechselzersetzung der beiden Bestandtheile eingetreten war, und sich Bromnatrium¹ neben Chlorkalium gebildet hatte. Untersuchte man nämlich die Krystalle während des Abkühlens mit stärkerer (250facher) Vergrößerung, so sah man anfänglich nur Würfel; nach einiger Zeit begannen auf diesen Würfeln kleine sechsseitige doppeltbrechende Kryställchen sich zu bilden, die bald die ganze Oberfläche der Würfel bedeckten. Zu einer genaueren Untersuchung jedoch waren die Kryställchen wegen ihrer äussersten Kleinheit nicht geeignet. Nachdem ich dies erkannt hatte, versuchte ich, durch Verdunsten einiger Tropfen der gemischten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur solche Krystalle zu bekommen; in der Regel bildeten sich hierbei nur Würfel (Chlorkalium), während der Rest der Lösung nicht verdunstete. Mit Hülfe einer gelinden Zugluft, die ich über den Tropfen streichen liess, schieden sich schliesslich aus dem Rest, meist dicht um die Würfel herum, flache, sechsseitige doppeltbrechende Tafeln aus; aus jedem einzelnen kleinen Tropfen entstand meist nur ein Krystall.

Die Auslöschung dieser Krystalle war parallel und senkrecht zur Kante d (Fig. 2); die Axe der kleineren Elasticität gieng dieser Kante parallel². Die unter dem Mikroskop gemessenen Winkel waren: $a : b = 113^{\circ} - 116^{\circ}$. $a : d = 121^{\circ} - 124^{\circ}$. Krystalle von reinem Bromnatrium auf dieselbe Weise erhalten zeigten dieselbe Form und dasselbe Verhalten; die unter dem Mikroskop gemessenen Winkel waren $a : b = 114^{\circ}$. $a : d = 123^{\circ}$.

MITSCHERLICH³ giebt für den ebenen Winkel, den die

¹ Bromnatrium krystallisirt unter 30° monoklin mit 2 Molekülen Wasser, bei höherer Temperatur regulär. (MITSCHERLICH, POGGEND. Ann. 17, p. 385.)

² Zur Bestimmung des Charakters der Elasticitätsaxen wurde immer ein Gypsblättchen vom Roth der ersten Ordnung angewandt, und zwar immer in der Lage wie es Fig. 1 angibt, in der MM_1 die Richtung der kleinsten Elasticitätsaxe gegen die gekreuzten Schwingungsrichtungen der Nicols NN_1 bezeichnet.

³ Pogg. Ann. 17, p. 385.

Combinationskanten der Basis mit dem Prisma auf der Basis bilden, $114^{\circ} 12'$ an, was mit dem obigen Werth genügend übereinstimmt. Es ergibt sich hiermit, dass aus einer Lösung von Chlornatrium und Bromkalium unter gewissen Umständen sich monokline Krystalle von Bromnatrium ausscheiden können.

II. Alaun.

Zu den nachstehenden Untersuchungen wurden benutzt: Kali-Thonerde-Alaun (Kali-Alaun), (Ammoniak-Thonerde-Alaun (Ammoniak-Alaun), Kali-Eisen-Alaun (Eisen-Alaun), Kali-Chrom-Alaun (Chrom-Alaun)¹.

Die optische Untersuchung der verschiedenen Mischkrystalle ergab zunächst, dass dieselben in Bezug auf die Lage der Elasticitätsachsen in zwei Gruppen zerfallen: Bei den einen geht die kleinere Elasticitätsaxe in jedem Sektor (in Platten $\parallel O$) der Randkante parallel (Fig. 3), bei den andern steht sie senkrecht auf derselben (Fig. 4).

Zur ersten Gruppe gehören die Mischkrystalle von
Ammoniak- + Kali-Alaun
zur andern:

Ammoniak-	+ Eisen-Alaun,
Kali-	+ Eisen-Alaun,
Ammoniak-	+ Chrom-Alaun,
Kali-	+ Chrom-Alaun,
Eisen-	+ Chrom-Alaun.

Da diese Verschiedenheit in dem optischen Charakter der einfachen Mischkrystalle immer constant war, so war nicht anzunehmen, dass sie ihre Entstehung irgend einem unbekannten Zufalle verdankt, sondern dass sie vielmehr durch die Verschiedenheiten der Componenten bedingt würde. Wenn dies aber der Fall war, so musste die aus einer bestimmten Mischung sich abscheidende Substanz auch dann den ihr eigenthümlichen optischen Charakter beibehalten, wenn sie nicht zur Bildung neuer, sondern zur Vergrößerung bereits vorhandener Krystalle, selbst mit anderm optischen Charakter diene. Von dieser Voraussetzung ausgehend wurden die im

¹ Im Folgenden werde ich mich der Kürze halber der eingeklammerten Bezeichnungen bedienen und die Componenten der Mischkrystalle durch ein + Zeichen verbinden.

folgenden beschriebenen Versuche angestellt, die im weiteren Verlauf zu recht interessanten Resultaten geführt haben.

Darstellung und optisches Verhalten epimorpher Alaunkrystalle.

Isotrope Krystalle von Ammoniakalaun von der Form $O. \infty O \infty$ liess ich in einer etwa 30° warmen und für diese Temperatur gesättigten Lösung von Ammoniak- + Eisen-Alaun wachsen, bis sie sich durch Abkühlung und Verdunstung der Lösung mit einer etwa 2 mm. dicken Schicht überzogen hatten.

Die Würfelflächen verschwanden in dieser Lösung oft gänzlich, oder traten wenigstens sehr zurück. Hierauf liess ich diese Krystalle in einer Lösung von Ammoniak- + Kali-Alaun auf dieselbe Weise mit einer etwa ebenso dicken Schicht überwachsen. Es bildeten sich in dieser Lösung breite Flächen von $\infty O \infty$ und ∞O . Einen dieser Krystalle liess ich schliesslich noch in einer Lösung von Kali-Alaun weiter wachsen.

Aus den so erhaltenen Krystallen wurden nun zur optischen Untersuchung geeignete Platten hergestellt. War die Auflagerungsfläche eine Oktaëderfläche, so war es nur nöthig, von ihr und der gegenüberliegenden Fläche soviel Substanz abzuschleifen, bis der ursprüngliche Kern zu Tage trat, um gute Platten parallel der Oktaëderfläche zu bekommen. Zur Herstellung der Würfelschnitte wurden die Krystalle zersägt, bez. auf der Schneidemaschine zerschnitten. Das Zerschneiden der Krystalle war mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da sie nicht wie andere Krystalle auf dem Tischchen der Schneidemaschine befestigt werden konnten. Ich habe sie mit zähflüssigem arabischen Gummi auf Kork aufgeklebt und diesen dann in der gewohnten Weise auf dem Krystallträger der Schneidemaschine befestigt. Das Schneiden selbst musste auch mit grosser Vorsicht geschehen, da, abgesehen von der Sprödigkeit der Krystalle, die Cohäsion der einzelnen Hüllen gering war; bisweilen konnte man jede einzelne Hülle vollständig glattflächig von dem Kerne ablösen. Ist dieses Verhalten auch besonders in Beziehung auf den Granat interessant, so ist es doch bei Herstellung der Schnitte störend. Die geringe

Cohäsion ist nach v. HAUER¹ eine Folge des schnellen Wachstums.

Schliffe nach O (111).

Eine Platte ||O unter dem Mikroskop untersucht, liess in der Mitte den scharf begrenzten, isotrop gebliebenen Kern erkennen, der von zwei doppeltbrechenden, im Hellblaugrau der ersten Ordnung erscheinenden Zonen umgeben war; beide Zonen waren durch ein schmales isotropes Band getrennt. Schwarze, bei Drehen des Objektisches wandernde Banden waren an einzelnen Stellen zu bemerken. Die Auslöschung der Sektoren war eine vollständige; je zwei derselben löschten gleichzeitig aus, wenn ihre Randkanten einer der Schwingungsrichtungen der Nicols parallel giengen. Mit dem Gypsblättchen untersucht, verhielt sich der Krystall, wie in Fig. 5 dargestellt. Der Kernkrystall erschien in dem Roth des Gesichtsfeldes, ebenso die beiden in der Auslöschungslage befindlichen Sektoren; in der innern Zone (Ammoniak- + Eisen-Alaun) stand die kleinste Elasticitätsaxe senkrecht zur Randkante eines jeden Sektors, in der äussern (Ammoniak- + Kali-Alaun) gieng sie ihr parallel.

Der beide Zonen verbindende isotrope Streifen und die Banden an der Grenze der Sektoren erschienen ebenfalls in dem Roth des Gesichtsfeldes. Beide Arten von Mischungen haben demnach ihren optischen Charakter beibehalten. Das isotrope Band zwischen den beiden doppeltbrechenden Schichten findet sich nur an der Grenze von Schichten mit verschiedenem optischen Charakter; solche mit gleichem optischen Charakter, aber doch verschiedener chemischer Zusammensetzung gehen unmittelbar in einander über (vergl. Fig. 13). Diese Erscheinung wird man so zu erklären haben, dass an dieser Stelle Compensation eingetreten ist.

Schliffe nach $\infty O \infty$ (100).

Aus einem grösseren Krystall wurden drei Platten | $\infty O \infty$ angefertigt; die der Mitte entnommene war am instructivsten. Man erkannte hier um den isotropen Kern zwei doppeltbre-

¹ K. v. HAUER, Krystallogenetische Beobachtungen. I. Reihe. Sitzungsab. d. k. Akad. d. W. math.-naturw. Cl. Bd. 39. p. 613.

chende Zonen, getrennt durch ein isotropes Band, wie an dem Schliff $\parallel O$. Die äusserste Schicht war isotrop, da dieser Krystall noch in einer Lösung von reinem Kalialaun sich vergrössert hatte. Die Auslöschung trat in den Sektoren gleichzeitig ein, wenn die Randkanten, hier also die Combinationskanten von $\infty O \infty$ mit O mit den Schwingungsrichtungen zusammenfielen. In der Auslöschungslage sah man am Kern, genau da, wo die beiden Würfelflächen sich befunden hatten, einen doppeltbrechenden Streifen, und ferner in der zweiten Zone an der Ecke, an der die Würfelfläche wieder auftrat, einen hellen Strahl. Diese Verhältnisse werden deutlicher nach Einschaltung des Gypsblättchens; Fig. 6 stellt die Platte in der Intensitätsstellung, Fig. 7 in der Auslöschungslage der Hauptsektoren dar. Die Erscheinungen der ersteren Figur sind analog denen der Fig. 5. In der Fig. 7 erkennt man deutlich die erwähnten doppeltbrechenden Streifen an den durch die Würfelflächen abgestumpften Ecken des Kernkrystalls; die kleinere Elasticitätsaxe steht senkrecht zur Würfelfläche, entsprechend der Zusammensetzung der ersten Zone (Ammoniak- + Eisen-Alaun). Das kleine dreiseitige, in der Figur punktirte Feld war trüb durch zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse, wohl eine Folge des an dieser Stelle schneller vor sich gehenden Wachstums. Die beiden andern, von den beiden Enden entnommenen Schlitze zeigten keine besondern Eigenthümlichkeiten; der doppeltbrechende Streifen war an dem einen Schliff kleiner, am andern ganz verschwunden, da dieser mehr der Oberfläche entnommen war.

Es zeigt sich auch in diesem Falle deutlich, dass das optische Verhalten, d. h. das Zerfallen in Sektoren von der Form der Krystalle durchaus abhängig ist; die Form aber wechselt mit der Zusammensetzung der Lösung, und somit ist das optische Verhalten in letzter Linie von der Zusammensetzung der Lösung abhängig.

Andere Alaunwachungen verhielten sich ähnlich; Fig. 8 stellt einen Krystall dar, dessen Kern Ammoniak- + Eisen-Alaun, dessen erste Hülle Ammoniak- + Kali-Alaun, und dessen äussere Hülle wieder Ammoniak- + Eisen-Alaun war. Die letzte Zone erschien unter dem Polarisationsapparat im Weiss der ersten Ordnung und gab daher mit dem Gyps-

blättchen vom Roth I. Ordnung das Grün II. Ordnung. Es ist dies der höchste Grad der Doppelbrechung, den ich an Alaunkrystallen beobachtet habe.

Wie oben erwähnt, sind Mischkrystalle von Ammoniak- + Kali-Alaun von entgegengesetztem optischen Charakter, wie die von Ammoniak- + Eisen-Alaun. Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie sich Krystalle verhalten würden, die diese drei Substanzen enthielten. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass diese sich in ihrer Wirkung gegenseitig aufheben und isotrope Krystalle bilden können.

Die Krystalle der drei ersten Anschüsse einer Lösung, welche diese drei Substanzen enthielt, waren fast isotrop; mit dem Gypsblättchen untersucht, zeigten sich die Sektoren, durch welche die kleinste Elasticitätsaxe des Gypsblättchens gieng, bläulich nüancirt. Krystalle des letzten Anschusses waren etwas stärker doppelbrechend, sie zeigten am Rand dieses Sektors einen deutlich blauen Streifen; ihrem optischen Charakter nach entsprachen sie also dem in Fig. 4 dargestellten Typus. Nachdem hierauf zur Lösung wenig Kali-Alaun gesetzt war, entstanden isotrope und äussert schwach doppelbrechende Krystalle; bei ihnen war jedoch der Sektor, durch welchen die kleinste Elasticitätsaxe des Gypsblättchens gieng, nicht mehr, wie vorher, bläulich, sondern gelblich nüancirt. Es hatte hier also eine kleine Menge von Kali-Alaun den Übergang von einem Typus in den andern bewirkt, die Zwischenglieder waren isotrop. An einem grösseren Krystall des letzten Anschusses dieser Lösung konnte man diesen Übergang verfolgen. In ihm gieng im Kerne die kleinere Elasticitätsaxe der Randkante parallel, hierauf folgte eine isotrope Zone und dann wieder eine doppelbrechende, in der die kleinere Elasticitätsaxe zu der Randkante senkrecht stand.

Obwohl die Doppelbrechung dieser Krystalle sehr schwach war, so befanden sie sich doch in einem merklichen Spannungszustand; viele derselben zersprangen bei dem Herausnehmen aus der Lösung. Die beschriebenen Verhältnisse sind nur dadurch zu erklären, dass in den isotropen Theilen Compensation eingetreten ist durch eine in Richtung und Stärke entgegengesetzte Einwirkung der Moleküle auf den Äther.

Zusammenhang der optischen Struktur mit der polyëdrischen Streifung.

Am Alaun ist ein Zusammenhang der Streifung mit der optischen Struktur nicht bekannt. KLOCKE¹ hatte bei seiner Bemerkung, dass die Oberflächenzeichnung in keinem erkennbaren Zusammenhang mit der Anordnung der doppeltbrechenden Sektoren stehe, offenbar nur die in seiner Arbeit speciell untersuchten Alaunarten im Auge, und diese zeigen in der That niemals einen derartigen Zusammenhang. Man muss hier, wie auch bei andern Krystallen unterscheiden zwischen polyëdrischer Streifung und einer andern, die ich wegen der Häufigkeit ihres Vorkommens die gemeine (Wachsthums-)Streifung nennen möchte: beide unterscheiden sich darin, dass die letztere durch Subindividuen von derselben Form, wie das Hauptindividuum, — durch Subindividuen höherer Stufe — erstere durch Subindividuen niederer Stufe, durch Flächen vicinaler Formen hervorgebracht wird. Nur bei Krystallen mit polyëdrischer Streifung ist bis jetzt ein Zusammenhang dieser mit der optischen Struktur nachgewiesen, ohne dass indess immer ein derartiger Zusammenhang stattfände.

Am Alaun habe ich die polyëdrische Streifung nur an Mischkrystallen von Kali- + Chrom-Alaun gefunden, und nur an den kleinen Krystallen war sie deutlich ausgebildet. Das Auftreten dieser Flächen, die ihrer Lage nach einem sehr flachen Pyramidenoktaëder angehören, ist von KLOCKE², gleichfalls an Krystallen von Kali- + Chrom-Alaun, genau beschrieben worden. Im einfachsten Falle erhebt sich auf einer Oktaëderfläche nur eine Pyramide, deren Spitze genau über der Mitte der Fläche liegt, und deren Kanten im Sinne der hexaëdrischen Ecken verlaufen (Fig. 9).

Öfters jedoch liegt die Spitze der Pyramide über einem beliebigen andern Ort der Oktaëderflächen, oder es erheben sich zwei oder mehrere Pyramiden über derselben Fläche, oder die Kanten der Pyramiden verlaufen treppenförmig etc.

¹ „Über Doppelbrechung regulärer Krystalle.“ Dieses Jahrbuch 1880. I. p. 71.

² „Beobachtungen und Bemerkungen über das Wachsthum der Krystalle.“ Dies. Jahrbuch 1871. p. 571—578 und Zeitschrift f. Krystallographie. 1878. II. p. 572.

Die Winkel dieser Pyramiden hat SCACCHI¹ gemessen; er fand ihre Werthe zwischen 23' und 48'. Ich habe an zwei Krystallen mehrere Winkel gemessen und gefunden, dass die Winkel einer Pyramide immer einander gleich sind, dass aber die Pyramiden über verschiedenen Flächen in ihren Winkelwerthen von einander abweichen, und dass die Pyramiden über der der Auflagerungsfläche (III) gegenüberliegenden Fläche (111) stumpfer sind, wie die über den Seitenflächen.

Krystall No. 1.

1) Pyramidenwinkel auf 111.

Erster:	23';	22';	23'	} 23'
Zweiter:	23' 20'';	23' 30'';	23' 10''	
Dritter:	24';	23';	23'	

2) Pyramidenwinkel auf I11.

Erster:	39' 10'';	38' 10'';	39' 20''	} 39'
Zweiter:	39' 10'';	39' 40'';	39' 40''; 39' 10''	
Dritter:	38' 50'';	38' 20'';	39'; 39' 30''	

Krystall No. 2.

1) Pyramidenwinkel auf 111.

Erster:	19' 50'';	20' 10'';	20';	20';	20' 20''	} 19' 30''
Zweiter:	19' 10'';	18' 50'';	19' 40'';	20';	19'	
Dritter:	19' 50'';	19' 50'';	19' 20'';	19' 20'';	20'	

2) Pyramidenwinkel auf I11.

Erster:	30' 30'';	31';	31';	30' 30'';	30' 20''	30' 30''
---------	-----------	------	------	-----------	----------	----------

(Die dritte Fläche war nicht ausgebildet.)

Jede einzelne Fläche war eben und lieferte im Reflexionsgoniometer ein scharfes Bild.

Unter dem Mikroskop zerfiel eine Platte ||O im einfachsten Falle in 6 Sektoren; je zwei derselben löschten gleichzeitig aus, und zwar trat Auslöschung ein, wenn die Randkanten des Sektors 30° bez. 60° mit den Schwingungsrichtungen der Nicols bildeten. In diesem Falle giengen die beiden Randkanten, an welchen keiner der beiden Sektoren anlag, einem Arme des Fadenkreuzes parallel. Figur 10 stellt diese Verhältnisse an einer ausgesucht schönen Platte

¹ „Über die Polyëdrie der Krystallflächen“, übersetzt von RAMMELSBURG. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. 1862. p. 56.

(dem ersten der gemessenen Krystalle) nach Einschaltung des Gypsblättchens dar. Sektor 1 und 4 befinden sich in der Auslöschungslage; das übrige ist aus der Figur zu ersehen.

Abweichungen von diesem Verhalten traten ein, wenn mehrere Pyramiden sich über einer Fläche erhoben und die einzelnen Flächen derselben in Folge dessen in einander übergingen. Ein derartiger Fall ist in Fig. 11 und 12 dargestellt. In Fig. 11 ist der Verlauf der Kanten angegeben, und in Fig. 12 das optische Verhalten desselben Krystalls. Ein Zusammenhang der optischen Struktur mit der Streifung ist hier noch leicht zu erkennen.

Im convergenten Licht bemerkte man undeutlich auf der Oktaëderfläche den Austritt einer excentrischen Barre.

Eine Platte $||\infty\infty$ zeigte in der Diagonalstellung Viertheilung nach den Diagonalen. Auslöschung trat ein, wenn die Randkanten, also die Combinationskanten $\infty O \infty : O$ mit den Schwingungsrichtungen der Nicols zusammenfielen. Jedoch war die Auslöschung nicht ganz vollständig; es waren immer noch einige hellere Streifen zu erkennen. Das Verhalten dieser Alaune entspricht dem des gelblichbraunen Granat von Sala in Schweden.

Die Ätzfiguren zeigten die bekannte Form und waren über die ganze Fläche gleichmässig verbreitet.

Die polyëdrisch gestreiften Krystalle, die nach MALLARD'scher Auffassung dem triklinen System zugerechnet werden müssten, kann man nun ohne Mühe in Lösungen anderer Alaune weiterwachsen lassen. In reinem Kali-Alaun überziehen sie sich mit einer isotropen Schicht, in gemischtem Alaun mit einer doppeltbrechenden. Letzterer Fall ist in Fig. 13 dargestellt; die äussere Zone ist Ammoniak- + Eisen-Alaun. Zu bemerken ist, dass das isotrope Band zwischen Hülle und Kern hier fehlt; die Schichten sind nicht von entgegengesetztem optischen Charakter.

Es ist nun leicht begreiflich, dass auch in der Natur, wo durch viele Umstände während des Bildungsprocesses der Krystalle leicht ein Wechsel der Lösung bedingt werden kann, häufig die Gelegenheit zur Bildung optisch anomaler Krystalle gegeben ist, und es darf nicht Wunder nehmen, wenn Mineralien mit so wechselnder Zusammensetzung und so wechseln-

der Form, wie z. B. die Granaten, ein so verschiedenes optisches Verhalten zeigen.

III. Unterschweifelsaures Blei. (Strontium und Calcium.)

Das unterschweifelsaure Blei krystallisirt hexagonal-trapezoëdrisch. Durch zahlreiche krystallographische und optische Untersuchungen wurde die Zugehörigkeit desselben zu dem hexagonalen System unzweifelhaft dargethan¹. Ein optisch anomales Verhalten desselben wurde von KLOCKE² beschrieben. Die Erscheinung wurde von KLOCKE durch die Annahme erklärt, dass die Krystalle sich in einem Spannungszustand befänden.

In jüngster Zeit hat sich WYROUBOFF³ mit der Untersuchung des unterschweifelsauren Bleis beschäftigt. An die MALLARD'sche Auffassungsweise sich anlehnend, theilt WYROUBOFF die circularpolarisirenden Krystalle in zwei Gruppen: die einen sind aus mehr oder weniger dicken, gekreuzten zwei-axigen Lamellen, die andern aus zwei-axigen Molekülen aufgebaut. Die Circularpolarisation der ersteren ist zufällig, die der letzteren gesetzmässig; nur diese sind homogen und „vraiment doués du pouvoir rotatoire“. Um nun festzustellen, zu welcher von beiden Gruppen die bekannten circularpolarisirenden Substanzen gehören, hat er eine diesbezügliche Prüfung derselben unternommen, und zunächst das unterschweifelsaure Blei untersucht.

Zu seinem Erstaunen zerfiel eine Platte unter dem Polarisationsapparat in sechs Sektoren, von denen keiner vollständig auslöschte; im convergenten Licht zeigte sich auf jedem Sektor der Austritt zweier Axen, deren Lage von einem Sektor zum andern wechselte; zwischen den Sektoren fanden sich einaxige Stellen. (In Fig. 15 ist die WYROUBOFF'sche Figur wiedergegeben.) Diese Entdeckung genügt W., den Satz aufzustellen, dass „l'hyposulfate de plomb doit être rangé

¹ Eine ausführliche Litteraturangabe findet sich in: BODLÄNDER, „Über das opt. Drehungsvermögen isom. Mischungen der Dithionate des Bleis u. d. Strontiums.“ Diss. Breslau 1882. p. 6.

² Dies. Jahrb. 1880. II. p. 97.

³ WYROUBOFF, „Sur les phénomènes optiques de l'hyposulfate de plomb.“ Bull. d. l. soc. min. T. VII. 1884. p. 49—56.

sans hésitation dans la catégorie des substances, dans lesquelles le pouvoir rotatoire est purement accidentel et nullement spécifique.“ Gleichwohl bemerkt er, dass Krystalle, die sich am Ende der Krystallisation oder durch Verdunsten eines Tropfens unter dem Mikroskop gebildet hatten, im parallelen und convergenten Licht vollkommen einaxig gewesen seien. Anstatt nun diese Krystalle, deren optisches Verhalten mit der Form in Einklang steht, als die normalen zu betrachten, sind sie ihm die räthselhaftesten Gebilde, für die er eine Erklärung nicht geben kann.

Auf die ihm erst später bekannt gewordene Mittheilung von KLOCKE Bezug nehmend, weist W. die von jenem Forscher gegebene Erklärung, als mit seinen Beobachtungen nicht im Einklang stehend, zurück.

Diese Behauptungen WYROUBOFF's stehen in einem offenen Widerspruch mit den Thatsachen. Die am unterschwefelsauren Blei auftretende Circularpolarisation ist nicht zufällig, sondern, wie PAPE zuerst und viele Forscher nach ihm nachgewiesen haben, der Substanz eigenthümlich; das unterschwefelsaure Blei wird mit Recht in der Reihe der circularpolarisirenden Substanzen angeführt, und niemand wird dem Beispiele W.'s folgen, und dasselbe auf einige Anomalien hin aus der Liste der circularpolarisirenden Substanzen streichen. Die Anomalien werden hier, ebenso wie in den regulären Krystallen, durch isomorphe Beimischung bewirkt, und ebenso wenig wie ein doppelbrechender Alaunkrystall einem andern System angehört, wie dem regulären, ebenso wenig gehören die optisch zweiaxigen Dithionate mit hexagonaler Form einem andern System an, wie diesem; ihre „forme primitive“ ist und bleibt von hexagonaler Symmetrie, und W. wird vergeblich nach der von ihm als pseudosymmetrisch, optisch zweiaxig vorausgesetzten forme primitive suchen.

Da es mir darauf ankam, mit reinem Material zu arbeiten und das von TROMMSDORFF bezogene Bleisalz optisch zweiaxig war und neben Blei noch Calcium¹, Strontium und auch

¹ Dem unterschwefelsauren Blei wird von den Fabrikanten wohl absichtlich eine solche Beimischung zugesetzt, da es alsdann weniger leicht verwittert. (Nach v. HAUER, Krystallogenet. Beob.; Verhandl. d. k. k.

Baryum enthielt, so habe ich mir das Blei- und Kalksalz im hiesigen chemischen Laboratorium nach der Angabe von HEEREN dargestellt.

Die Krystalle des Bleisalzes waren vollständig durchsichtig, ohne Flüssigkeitseinschlüsse; sie zeigten die beiden schon von HEEREN beschriebenen verschiedenen Ausbildungsweisen. Die auf der Basis entstandenen Krystalle waren ohne weiteres zur optischen Untersuchung geeignet. Platten von 10 R zeigten sich im parallelen polarisirten Licht über die ganze Fläche hin gleichmässig gefärbt; wegen der Circularpolarisation trat in keiner Lage Dunkelheit ein; ein Zerfallen in Sektoren war nicht zu bemerken. Im convergenten Licht erschienen bei den dickeren Platten die Ringe in gewissen Stellungen etwas deformirt, und das schwarze Kreuz wich bei dem Drehen der Platte ein wenig aus einander. Dieselben Krystalle zeigten aber, dünner geschliffen, das normale Axenbild einaxiger Krystalle. Die Ursache der erwähnten Deformationen ist vielleicht in der Wirkung der Schwere¹ zu suchen; denn nur am Bleisalz wurden sie beobachtet, niemals am reinen Kalk- oder Strontiumsalz.

Optische Anomalien traten auf, wenn die Krystalle isomorphe Beimischung enthielten.

Mischkrystalle von unterschwefelsaurem Blei und Calcium verhielten sich verschieden, je nachdem der Kalkgehalt zurücktrat oder vorherrschte; im ersteren Falle war der optische Charakter wie der des Bleisalzes also positiv, im letzteren Falle wie der des Kalksalzes also negativ. Mischkrystalle des Blei- und Strontiumsalzes sind nach SÉNARMONT² bei einer bestimmten Zusammensetzung für gewisse Farben des Spek-

geol. Reichsanst. No. 10. 1877. p. 163.) Auch der rasch verwitternde Eisen-Alaun wird, wie v. HAUER hier angiebt, durch eine Beimischung von Thonerde-Alaun zu seiner Lösung soweit beständig gemacht, dass die Krystalle unter Luftabschluss sich unversehrt erhalten. Hierdurch wäre also der Gehalt des auch von mir untersuchten (dies. Jahrb. 1883. II. p. 104) Eisen-Alaun an Ammoniak-Thonerde-Alaun erklärt.

¹ Auch in den Winkelschwankungen ist nach BŘEZINA die Wirkung der Schwere zu erkennen (A. BŘEZINA, Die Krystallform des unterschwefels. Blei etc. p. 9).

² H. DE SÉNARMONT, „Untersuchungen über die optischen Eigenschaften der isomorphen Körper.“ Pogg. A. 86. 1852. p. 35.

trums isotrop. Es entspricht demnach das optische Verhalten dieser Mischkrystalle dem des Apophyllits.

Die Mischkrystalle mit vorwiegendem Bleigehalt zerfielen, in Platten vor im parallelen polarisirten Licht betrachtet, in ebenso viel Sektoren, als Umgrenzungselemente vorhanden waren. Die Intensität der Helligkeit wechselte bei dem Drehen des Präparates; die geringste Intensität zeigte jeder Sektor dann, wenn seine Randkante einen Winkel von 35° bez. 55° mit den Schwingungsrichtungen der Nicols bildete. Mit dem Gypsblättchen untersucht, zeigten die Platten ein auffallendes Verhalten (Fig. 16), indem die gegenüberliegenden Sektoren nicht, wie in der Regel, gleich, sondern verschieden gefärbt waren; aus der Farbenvertheilung konnte man schliessen, dass die Richtung der gleichen Elasticitätsaxen in ihnen nicht parallel sein konnte. Durch die Untersuchung im convergenten Licht wurde dies Verhalten erklärt: Die Krystalle waren zweiaxig; die Ebene der optischen Axen wechselte von einem Sektor zu dem andern (Fig. 17); sie war gleich in den Sektoren 1, 3 und 5 und wieder gleich in den Sektoren 2, 4 und 6; die Richtung der optischen Axenebene war so, dass sie in zwei gegenüberliegenden Sektoren zu einander senkrecht stand. Die erste Mittellinie war die Normale zur Platten-ebene, die Axe der kleinsten Elasticität lag, wie aus dem Verhalten im parallelen Licht zu erkennen, senkrecht zur Ebene der optischen Axen, folglich waren die Krystalle optisch positiv.

Mischkrystalle aus einer Lösung, die neben dem Calciumsalz nur geringe Mengen des Bleisalzes enthielt, zerfielen im parallelen polarisirten Licht ebenfalls in 6 Sektoren, die Auslöschung fand jedoch parallel und senkrecht zur Randkante eines jeden Sektors statt. Die kleinste Elasticitätsaxe stand in jedem Sektor senkrecht zur Randkante. Im convergenten Licht zeigten die Krystalle das Axenbild zweiaxiger Krystalle, die Ebene der optischen Axen stand in jedem Sektor senkrecht zur Randkante, die Krystalle waren demnach optisch negativ. Ebenso wie diese verhielten sich die Mischkrystalle von unterschwefelsaurem Calcium und Strontium.

IV. Ferrocyankalium.

Das Ferrocyankalium hat wegen seines eigenthümlichen optischen Verhaltens wiederholt die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen. Seiner Form nach nur wenig von der Symmetrie des quadratischen Systems abweichend, zeigt es in optischer Beziehung ein Verhalten, wie keine andere Substanz mit quadratischer Form; zugleich aber hat es, wie keine andere Substanz, das Bestreben, Krystalle zu bilden, die aus kleinen, in nicht vollkommen paralleler Stellung befindlichen Individuen aufgebaut sind. Die meisten Forscher, die sich mit der Untersuchung dieses Salzes beschäftigt haben, haben derartige Krystallaggregate unter Händen gehabt. GRAILICH erwähnt in seinen „krystallographisch-optischen Untersuchungen“ nur Krystalle, die in Platten $\parallel oP$ im parallelen polarisirten Licht ein dunkles Kreuz gezeigt haben. DESCLOIZEAUX¹ hat vergeblich versucht, aus verunreinigten Lösungen klare, homogene Krystalle zu bekommen; alle waren immer in der bekannten Weise aufgebaut. Die Krystalle zeigten im convergenten Licht das Axenbild zweiachsigter Krystalle, aber an den schwarzen Armen des Kreuzes war keine Dispersion zu constatiren. Da der Winkel der optischen Axen sich beim Erwärmen auf 75° nicht änderte, so hielt D. es für wahrscheinlich, dass die Substanz dem quadratischen System angehört.

WYROUBOFF² hat aus einer Lösung von chromsaurem Kali klare, homogene Krystalle bekommen; dieselben waren zweiachsig mit einem grossen, bei verschiedenen Krystallen wenig von einander abweichenden Axenwinkel; die Dispersion war sehr schwach: $\rho > \nu$. WYROUBOFF schliesst hieraus, dass das Ferrocyankalium monoklin sei; die Basis nimmt er als $\infty P \infty$, die Pyramide P als ∞P und $mP \infty$ an. Die Erscheinungen der nicht homogenen Krystalle erklären sich nach W. durch Übereinanderlagerung gekreuzter Lamellen.

MALLARD³ fand später die Angaben WYROUBOFF's bestätigt und schloss sich der von W. gegebenen Erklärung an.

¹ Nouv. Rech. p. 17.

² „Recherches chimiques et cristallographiques sur les cyanoferrures.“ Ann. d. chim. et de ph. IV. Série. 16. Band. 1869. p. 293.

³ „Expl. des phénomènes optiques anomaux.“ Sep. p. 120.

Nach den Erfahrungen, die ich an Krystallen, die aus unreiner Lösung entstanden sind, gemacht habe, war ich gegen solche Krystalle etwas misstrauisch geworden und war dies auch gegen die unter solchen Umständen entstandenen Krystalle des gelben Blutlaugensalzes; denn dieselben enthalten bisweilen nach GRAHAM OTTO sowohl chromsaures als auch schwefelsaures Kali, und WYROUBOFF giebt nicht an, ob die von ihm erhaltenen Krystalle frei von Chromsäure waren. Wenn nun auch nicht anzunehmen ist, dass diese nicht isomorphen Beimischungen die optischen Eigenschaften des gelben Blutlaugensalzes modificiren, so schien es mir doch geboten, jede Möglichkeit einer durch Verunreinigung etwa entstehenden Complication auszuschliessen und alle Sorgfalt darauf zu verwenden, aus reiner Lösung homogene Krystalle zu erhalten. Um das Salz in möglichst reinem Zustande zu haben, stellte ich mir aus dem im hiesigen Laboratorium als Reagens gebrauchten gelben Blutlaugensalz Berlinerblau und aus dem gut ausgewaschenen Niederschlag das reine Salz dar. Aus der Lösung desselben erhielt ich schliesslich nach manchen vergeblichen Versuchen, nach der von SCACCHI angegebenen und von WYROUBOFF empfohlenen Methode klare und homogene Krystalle. Der Habitus derselben war meist nicht quadratisch, indem sie die in Fig. 18 dargestellte Form zeigten.

Im parallelen polarisirten Licht waren sie (in Platten $\{OP(001) \text{ (bez. } \infty P \infty(010))$ über die ganze Oberfläche hin gleichmässig gefärbt, ohne das schwarze Kreuz der nicht homogenen Krystalle zu zeigen. Sie löschten aus, wenn die Combinationskanten $oP:P$ einen Winkel von 30° — 31° mit den Schwingungsrichtungen der Nicols bildeten. Die Auslöschung trat gleichmässig über die ganze Platte hin ein.

Im convergenten Licht zeigten die Krystalle sehr schön das Axenbild zweiaxiger Krystalle mit grossem Axenwinkel. Bei den verschiedenen Krystallen war in der Grösse des Axenwinkels ohne Messung eine Verschiedenheit nicht zu erkennen. Das interessanteste aber ist, dass sie deutlich Dispersion erkennen liessen und zwar gekreuzte Dispersion. Der Balken des schwarzen Kreuzes war rechts oben und links unten sehr deutlich blau, und links oben und rechts unten rothgelb gefärbt. Zur Kontrolle wurde die Auslöschungs-

schiefe einer Platte $\perp oP$ (bez. $\infty P\infty$) an einer Combinationskante von $oP : P$ im einfarbigen Lichte bestimmt. Dieselbe war im Mittel:

für Thallium: $30^{\circ} 53'$

für Natrium: $30^{\circ} 12'$.

Wenn auch diese Werthe keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit haben, so ergab sich doch aus den einzelnen Ablesungen, dass die Auslöschungsschiefe für grünes Licht grösser ist, als für gelbes, und hierdurch ist im Verein mit dem Verhalten der Krystalle im convergenten Licht die Art der Dispersion als gekreuzte festgestellt. Da man nun diese homogenen, klaren Krystalle als die normalen ansehen muss, und diese immer optisch zweiachsig sind, und man überhaupt niemals einen normal optisch einaxigen Krystall dieser Substanz gefunden hat, so kann diese Substanz nur einem optisch zweiachsigem System und zwar dem monoklinen zugerechnet werden.

Die Erklärung, die WYROUBOFF für die anomalen Erscheinungen der inhomogenen Krystalle gegeben hat, entspricht in diesem Falle den Thatsachen.

In geometrischer Beziehung zeigt das gelbe Blutlaugensalz Winkelschwankungen, indem Winkel, die nach der Symmetrie des monoklinen Systems gleich sein müssten, um einen Betrag bis zu $12'$ von einander abweichen. Ich habe an einem Krystall die vier Winkel gemessen, welche im quadratischen Sinne von den Pyramidenflächen an den Polkanten gebildet werden, und folgende Werthe gefunden:

Fig. 18. $a : b = 97^{\circ} 43'$. $a : b = 97^{\circ} 55'$

$b : a = 97^{\circ} 47'$. $a : b = 97^{\circ} 50'$.

Drei von diesen Flächen spiegelten sehr gut, ihre Reflexe waren scharf und einfach; die vierte Fläche (b,) gab ein mattes, aber einfaches Bild. Bei allen Messungen differirten die einzelnen Ablesungen nur um Sekunden.

Schlussbemerkung.

Im Folgenden beschränke ich mich auf die regulären Krystalle, speciell auf den Alaun und den Granat, und beziehe mich in Betreff des Granates auf die Arbeit von KLEIN.

Zunächst ist das als unzweifelhaft feststehend zu betrachten, dass die Alaune dem regulären System angehören; ihrer

Form nach entsprechen auch die doppeltbrechenden Krystalle, wie ich in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit nachgewiesen habe, allen Anforderungen des regulären Systems. Die Doppelbrechung tritt nur in den Mischkrystallen auf, sie ist keine der Substanz eigenthümliche Eigenschaft, sondern ihr Auftreten ist von besondern Umständen abhängig; sie ist, wenn wir mit KLEIN zwischen molekularer und secundärer Doppelbrechung unterscheiden, secundär.

KLEIN nimmt nun für den Granat an, dass die Doppelbrechung überhaupt beim Act der Krystallisation in einem kurzen Zeitmoment beim Festwerden, durch Contraction der Masse zu Stande kommt, und dass „das zu beobachtende Schwanken der Doppelbrechung nach Stärke und Charakter, die untermischten Schichten isophaner Beschaffenheit und wirksamer Theile wechselnder Bedeutung im optischen Sinne erkennen lassen, dass der Process der Krystallbildung zwar energischer, als früher, aber doch nicht einheitlich verlief, und anzunehmen ist, dass bei demselben vorkommende Temperaturänderungen, vielleicht auch solche im Concentrationsgrad des Lösungsmittels, nicht nur die mehr oder weniger grosse doppeltbrechende Kraft der Zonen, als vielmehr auch ihren wechselnden Charakter der Doppelbrechung und endlich sogar die isophanen Partien zu Stande gebracht haben“. Aus den oben beschriebenen Versuchen ergibt sich für die Erscheinungen, welche der Alaun und der Granat zeigen, eine Erklärung, welche die beim Act der Krystallisation wirksamen Momente als durch die beim Zustandekommen der isomorphen Mischung auftretenden Verhältnisse bedingt erscheinen lässt.

Es ist hiernach anzunehmen, dass die Änderung in dem optischen Charakter der einzelnen Zonen, der Wechsel von isotropen mit doppeltbrechenden Schichten etc. durch die chemisch und physikalisch verschiedenen Moleküle, welche auf eine besondere Weise die Verschiedenheiten in der optischen Struktur bewirken, erzeugt werden.

Die isotropen Zonen können, wie wir gesehen haben, sowohl aus reiner Substanz, als auch aus gemischter bestehen; im letzteren Falle ist Compensation eingetreten. Der optische Charakter der doppeltbrechenden Zonen ist abhängig von der Zusammensetzung derselben und wechselt mit dieser.

Zugleich mit ihr kann eine Änderung in der Form eintreten, und diese bewirkt wieder eine Änderung in der optischen Structur. In letzter Linie ist Alles unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung, aus der die Krystalle sich bilden. Ist diese während des ganzen Verlaufes der Krystallbildung wesentlich dieselbe, so bilden sich Krystalle, die einen einheitlichen und regelmässigen Bau zeigen, — Feldertheilung ohne zonare Struktur.

Tritt während des Wachstums eine Änderung in der Lösung ein, so zeigen die Krystalle einen zonenweise wechselnden Aufbau, und je nachdem die Änderung schneller oder langsamer vor sich gegangen ist, ist der Übergang von einer Zone in die andere ein plötzlicher oder ein allmählicher; im ersteren Falle ist auch die Cohäsion der einzelnen Schichten eine geringere, diese Krystalle zeigen am deutlichsten den schalenförmigen Aufbau.

Die Doppelbrechung ist, wie oben gesagt, secundär, sie „resultirt nicht aus ursprünglicher Anlage“, insofern sie der Substanz an sich nicht zukommt; sie ist aber trotzdem ursprünglich, indem sie in dem Moment entstanden ist, in dem die Moleküle sich angelagert haben. Je nachdem sie dies in dieser oder jener Weise thun, entsteht diese oder jene Form und mit ihr nothwendig diese oder jene optische Struktur.

Die letzte Ursache der Entstehung der Doppelbrechung in diesen Mischkrystallen isotroper Componenten ist uns noch nicht bekannt; es ist wohl möglich, dass die verschiedene Grösse des Volumens der Moleküle und die verschiedene Stärke des Brechungsvermögens eine gewisse Rolle spielen, allein zur Entscheidung dieser Frage genügen die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen nicht.
